

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 30 09 833 A 1

⑤ Int. Cl. 3:
A 61 K 7/13
D 06 P 3/14

⑳ Aktenzeichen: P 30 09 833.0
㉑ Anmeldetag: 14. 3. 80
㉒ Offenlegungstag: 1. 10. 81

Benutzung

㉓ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉔ Erfinder:
Bühler-Augsburger, Arthur, Dipl.-Ing. Dr. ETH, Rheinfelden,
CH; Lieske, Edgar, 4000 Düsseldorf, DE

⑤4 Verbessertes Haarfärbeverfahren mittels Azo-Entwicklungsfarbstoffen

DE 30 09 833 A 1

DE 30 09 833 A 1

BEST AVAILABLE COPY

"Verbessertes Haarfärbeverfahren mittels Azo-Entwicklungsfarbstoffen"

Patentansprüche:

1. Verbessertes Haarfärbeverfahren mittels Azo-Entwicklungsfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Grundierkomponente aus der Gruppe
2-Amino-3-hydroxypyridin, Imidazol, 2,4-Dioxychinolin, Dimedon, 1,2-Pyrido-4,6-dioxypyrimidin, 1,3-Indandion, Barbitursäure gemeinsam mit einem Diazoniumsalz in einer Grundiercreme bei einem pH-Wert um 4,5 auf das zu färbende Haar aufbringt, nach genügender Durchtränkung der Haarfasern durch Behandlung mit einem alkalischen Shampoo vom pH-Wert um 9 die auf dem Haar befindliche Farbstoffzubereitung alkalisch stellt und nach erfolgter Azokupplungsreaktion das Haar gut ausspült und trocknet.
2. Verbessertes Haarfärbeverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Grundierkomponente 2-Amino-3-hydroxypyridin verwendet.
3. Verbessertes Haarfärbeverfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Diazosalze stabilisierte Diazoniumverbindungen von Monoaminen verwendet werden.
4. Verbessertes Haarfärbeverfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination von Grundierkomponente und Diazoniumsalz 0,2 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Farbstoffzubereitung ausmacht.

BAD ORIGINAL

130040/0129

Henkelstraße 67
D-4000 Düsseldorf, den 12.3.1980

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Z-SÜ

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5747

"Verbessertes Haarfärbeverfahren mittels Azo-Entwicklungsfarbstoffen"

- Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Haarfärbeverfahren mittels Azo-Entwicklungsfarbstoffen, bei dem
- 5 Kupplerkomponente und Diazoniumsalz gemeinsam bei einem pH-Wert um 4,5 auf das Haar aufgebracht werden und nach einer gründlichen Durchtränkung der Haarfasern mit den Wirkstoffkomponenten die Azokupplungsreaktion durch Erhöhung des pH-Wertes auf 9 eingeleitet wird.
- 10 Es ist bereits bekannt, daß eine Reihe von Azofarbstoffen sich vorzüglich zum Färben von Haaren eignen. Mit ihnen läßt sich eine Vielfalt farbechter, intensiver, brillanter und beständiger Farbnuancen erhalten. Diesen Vorteilen steht jedoch die Schwierigkeit eines umständlichen und
- 15 zeitraubenden Applikationsverfahrens gegenüber. Ein Färbeprogang beinhaltete bisher fünf Einzelschritte:
1. Die Haare werden gründlich mit einer Kupplungskomponente oder sogenannten Grundierkomponente (einer aromatisch-carbocyclischen oder heterocyclischen Verbindung)
 - 20 2. Überschüssige Grundiersubstanz wird durch Abquetschen oder Spülen aus dem Haar entfernt.
 3. Das Diazoniumsalz wird in eine Cremebasis eingearbeitet.
 4. Die cremige Zubereitung des Diazoniumsalzes wird auf

das Haar gebracht, wo die Azokupplungsreaktion innerhalb weniger Minuten erfolgt.

5. Das Haar wird gut ausgespült.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, dieses recht umständliche Haarfärbeverfahren zu vereinfachen.

Es wurde nun ein verbessertes Haarfärbeverfahren mittels Azo-Entwicklungsfarbstoffen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Grundierkomponente aus der Gruppe 2-Amino-3-hydroxypyridin, Imidazol, 2,4-Dioxychinolin, Dimedon, 1,2-Pyrido-4,6-dioxypyrimidin, 1,3-Indandion, Barbitursäure gemeinsam mit einem Diazoniumsalz in einer Grundiercreme bei einem pH-Wert um 4,5 auf das Haar aufbringt, nach genügender Durchtränkung der Haarfasern durch Behandlung mit einem alkalischen Shampoo vom pH-Wert um 9 die auf dem Haar befindliche Farbstoffzubereitung alkalisch stellt und nach erfolgter Azokupplungsreaktion das Haar gut ausspült und trocknet.

Die als Grundier- oder Kupplerkomponente einzusetzenden vorgenannten Verbindungen sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise wie beschrieben in The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine and its Derivatives, Parts I - IV, Interscience Publishers Inc., New York, Interscience Publishers Ltd., London, 1960-1964 sowie in zahlreichen Patentschriften.

Die größte Bedeutung kommt dabei dem 2-Amino-3-hydroxypyridin zu.

Als Diazokomponenten, welche als zweite Komponente zur Synthese des Farbstoffes notwendig sind, können die aus der Chemie der Azoverbindungen bekannten diazotierten aromatischen oder heteroaromatischen Amine, insbesondere

5 Monoamine, vor allem Aminobenzole und Aminonaphthaline verwendet werden. Insbesondere sind auch die handelsüblichen Diazokomponenten bzw. deren Salze des Naphtholverfahrens für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

Als Beispiele für Amine, welche nach der Diazotierung verwendet werden können, seien genannt: 2- oder 3-Chloranilin, 2-, 3- oder 4-Nitroanilin, 2-Methoxyanilin, 2,5-Dichloranilin, 3,5-Di-trifluormethylanilin, 2-Chlor-5-trifluormethylanilin, 2-Methoxy-5-chloranilin, 2-Methyl-3-chloranilin,

15 2-Methyl-5-chloranilin, 2-Methyl-4-chloranilin, 2-Nitro-4-chloranilin, 2-Trifluormethyl-4-chloranilin, 2-Nitro-4-methylanilin, 2-Nitro-4-methoxyanilin, 2-Nitro-4-ethoxyanilin, 2-Methyl-4- oder 5-nitroanilin, 2-Methoxy-4- oder

20 -5-nitroanilin, 2-Ethylsulfonyl-5-trifluormethylanilin, 3-Ethylsulfonyl-6-methoxyanilin, 3-N,N-Diethylaminosulfonyl-6-methoxyanilin, 1,4-Diamino-2,6-dichlorbenzol, 2,4-Dimethyl-3-nitroanilin, 2-Methoxy-4-methyl-5-

25 nitroanilin, 2-Chlor-4-cyan-5-methylanilin, 2,5-Dimethoxy-4-cyananilin, 4-Phenylaminoanilin, 2-Methoxy-4-phenylaminoanilin, 4-(4'-Methoxyphenylamino)-anilin, 4',4''-Diamino-diphenylamin, 2-Phenylsulfonylaminanilin, 2-(4'-Chlorphenoxy-car-

25 bonyl)-anilin, 3-Benzylsulfonyl-6-methoxyanilin, 2,5-Diethoxy-4-(2'-methyl-phenoxyacetylamin)-anilin, 2,5-Dimethoxy-4-(4'-methyl-phenoxyacetylamin)-anilin, 2,5-Diethoxy-4-(4'-methyl-phenoxyacetylamin)-anilin, 2-Phenoxy-5-chloranilin, 2-(4'-Chlorphenoxy)-5-chlor-

30 anilin, 4-Aminoazobenzol, 3-Methoxy-4-amino-

- azobenzol, 2'3- bzw. 2,3'-Dimethyl-4-aminoazobenzol,
2,5-Dimethoxy-4'-nitro-4-aminoazobenzol.
2-Methyl-5-methoxy-4,4'-diaminoazobenzol, 2-Ethyl-
5-methoxy-4-amino-4'-chlorazobenzol, 2-Methyl-5-methoxy-
5 4-amino-2'-nitro-4'-methylozobenzol, 2-Amino-4-methoxy-
5-methyl-2'-chlor-4'-nitroazobenzol, 2,5-Dimethoxy-4-
amino-2'-N,N-dimethylaminocarbonyl-4'-nitroazobenzol,
2,5-Dimethoxy-4-amino-2'-6'-dichlor-4'-nitroazobenzol,
2-Chlor-4-benzoylamino-5-methoxyanilin, 2,4-Dimethyl-
10 5-benzoylaminoanilin, 2-N,N-Diethylaminosulfonyl-4-
benzoylamino-5-methoxyanilin, 2-Methoxy-4-benzoylamino-
5-methylanilin, 2,5-Dimethoxy-4-benzoylaminoanilin,
2,5-Diethoxy-4-benzoylaminoanilin, Benzidin, 3,3'-
Dimethylbenzidin, 3,3'-Dimethoxybenzidin, 4-(1'-
15 Naphthylazo)-anilin, 1-(2'-Ethoxyphenylazo)-4-amino-
naphthalin, 2-Methyl-4-amino-5-ethoxy-4'-(4"-amino-
phenylamino)azobenzol, 1- oder 2-Aminonaphthalin,
3-Benzoylamino-4-methoxy-anilin und
1-Aminoanthrachinon.
- 20 Diese Amine müssen erst diazotiert werden. Dies kann nach
üblichen Methoden geschehen, zum Beispiel mittels Natrium-
nitrit und Mineralsäure, zum Beispiel Salzsäure. Freie
Amine werden vor der Diazotierung in ihre Salze über-
führt, nötigenfalls durch Erwärmen mit mäßig konzen-
25 trierter Säure, die vor der Diazotierung verdünnt wird.
Statt der diazotierten Amine können auch Färbesalze,
das heißt stabilisierte Diazoniumverbindungen, verwendet
werden. Als Stabilisatoren und Abscheidungsreagenzien
für die Färbesalze kommen in Frage: Metallchloride,
30 wie $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $CoCl_2$ oder $MnCl_2$, die sich mit der
Diazoverbindung als Komplex aus der wässrigen Lösung
abscheiden lassen, aromatische Sulfonsäuren, die als
freie Säuren oder auch als Alkalisalze benutzt werden
können und mit Diazoniumverbindungen echte Salze bilden,
35 insbesondere Naphthalindisulfonsäuren, Borfluorwasser-
stoffsäure, die ebenfalls mit Diazoverbindungen

- azobenzol, 2'3- bzw. 2,3'-Dimethyl-4-aminoazobenzol,
2,5-Dimethoxy-4'-nitro-4-aminoazobenzol.
2-Methyl-5-methoxy-4,4'-diaminoazobenzol, 2-Ethyl-
5-methoxy-4-amino-4'-chlorazobenzol, 2-Methyl-5-methoxy-
5 4-amino-2'-nitro-4'-methylazobenzol, 2-Amino-4-methoxy-
5-methyl-2'-chlor-4'-nitroazobenzol, 2,5-Dimethoxy-4-
amino-2'-N,N-dimethylaminocarbonyl-4'-nitroazobenzol,
2,5-Dimethoxy-4-amino-2'-6'-dichlor-4'-nitroazobenzol,
2-Chlor-4-benzoylamino-5-methoxyanilin, 2,4-Dimethyl-
10 5-benzoylaminoanilin, 2-N,N-Diethylaminosulfonyl-4-
benzoylamino-5-methoxyanilin, 2-Methoxy-4-benzoylamino-
5-methylanilin, 2,5-Dimethoxy-4-benzoylaminoanilin,
2,5-Diethoxy-4-benzoylaminoanilin, Benzidin, 3,3'-
Dimethylbenzidin, 3,3'-Dimethoxybenzidin, 4-(1'-
15 Naphthylazo)-anilin, 1-(2'-Ethoxyphenylazo)-4-amino-
naphthalin, 2-Methyl-4-amino-5-ethoxy-4'-(4"-amino-
phenylamino)azobenzol, 1- oder 2-Aminonaphthalin,
3-Benzoylamino-4-methoxy-anilin und
1-Aminoanthrachinon.
- 20 Diese Amine müssen erst diazotiert werden. Dies kann nach
üblichen Methoden geschehen, zum Beispiel mittels Natrium-
nitrit und Mineralsäure, zum Beispiel Salzsäure. Freie
Amine werden vor der Diazotierung in ihre Salze über-
führt, nötigenfalls durch Erwärmen mit mäßig konzen-
25 trierter Säure, die vor der Diazotierung verdünnt wird.
Statt der diazotierten Amine können auch Färbesalze,
das heißt stabilisierte Diazoniumverbindungen, verwendet
werden. Als Stabilisatoren und Abscheidungsreagenzien
für die Färbesalze kommen in Frage: Metallchloride,
30 wie $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $CoCl_2$ oder $MnCl_2$, die sich mit der
Diazoverbindung als Komplex aus der wässrigen Lösung
abscheiden lassen, aromatische Sulfonsäuren, die als
freie Säuren oder auch als Alkalisalze benutzt werden
können und mit Diazoniumverbindungen echte Salze bilden,
35 insbesondere Naphthalindisulfonsäuren, Borfluorwasser-
stoffsäure, die ebenfalls mit Diazoverbindungen

echte Salze bildet, Acylaminoaryl-sulfonsäuren, wie Acetyl-sulfanilsäure. In manchen Fällen lassen sich auch die Diazoniumchloride oder sauren Sulfate selbst abscheiden und verwenden. Die stabilisierten Diazoniumsalze enthalten noch Inertsalze.

Zur Durchführung des Färbeverfahrens werden Grundierkomponente und Diazoniumsalz gemeinsam in einer Lösung, Creme, Emulsion oder einem Gel bei einem pH-Wert um 4,5 auf das zu färbende Haar gebracht. Unter diesen Bedingungen tritt noch keine nennenswerte Reaktion der Komponenten ein. Die Einwirkungszeit zur Durchtränkung des Haares beträgt etwa 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Minuten. Hiernach wird durch Aufbringen eines alkalischen Shampoos vom pH-Wert um 9 die Kupplungsreaktion in Gang gesetzt. Für die Kupplungsreaktion sind etwa 0,5 bis 15, vorzugsweise 1 - 10 Minuten erforderlich, Im Anschluß daran wird das gefärbte Haar gespült, wobei das mit dem alkalischen Shampoo aufgebrachte Tensid den Reinigungsvorgang erleichtert, und hernach getrocknet.

Zur Herstellung der Färbecreme, -lösung, -emulsion oder des Färbegels werden die Grundierkomponente und das pulverisierte Diazoniumsalz in eine entsprechende Grundlage eingearbeitet. Man kann hierbei vorzugsweise gleiche molare Mengen an Grundierkomponente und Diazokomponente verwenden, jedoch ist ein Überschuß bis zu circa 100 % einer Komponente normalerweise nicht von Nachteil. Diese Grundlagen werden mit üblichen Zusätzen wie Netz- und Emulgiermitteln, vorzugsweise nichtionogenen Tensiden, wie Ethylenoxidanlagerungsprodukten an Fettsäuren, Fettalkohole, Fettamine, Alkylphenole, Verdickungsmitteln wie Fettalkoholen, Stärke oder Methylcellulose, Vaseline, Paraffinölen, Parfüms oder Ausrüstmitteln, wie zum

Beispiel Panthothensäure oder Cholesterin versehen.
Diese Zusätze werden in den üblichen Mengen eingesetzt.
Die Konzentration der Färbecremes, -lösungen, -emulsionen
oder Färbegels an der Kombination von Grundierkomponente
5 und Diazoniumsalz beträgt zwischen 0,2 bis 10, vorzugs-
weise 1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte
Produkt.

Als Shampoo zur Erhöhung des pH-Wertes der aufgetragenen
Farbstoffzubereitung und Inangsetzung der Azokupplungs-
10 reaktion kann jede übliche Shampooformulierung auf Basis
anionischer, vorzugsweise nichtionischer Tenside dienen,
die durch den Zusatz von Natriumcarbonat auf einen
pH-Wert um 9 gebracht wurde.

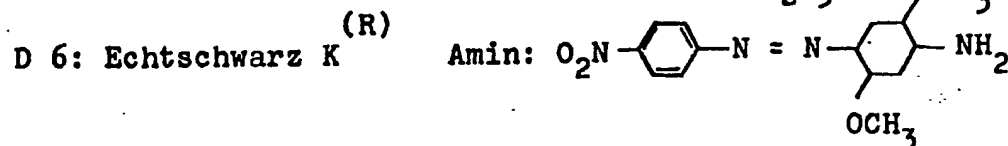
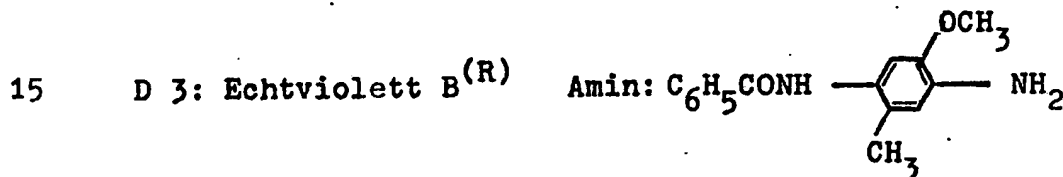
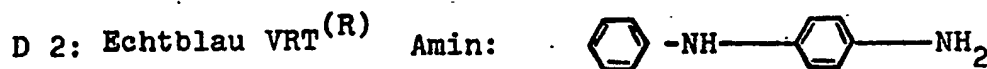
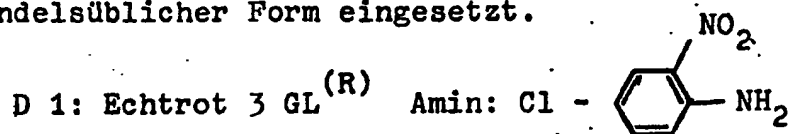
Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegen-
15 stand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu be-
schränken.

B e i s p i e l e

Als Grundierkomponente dienten folgende Substanzen:

- G 1: 2-Amino-3-hydroxypyridin
 G 2: Imidazol
 5 G 3: 2,4-Dioxychinolin
 G 4: Dimedon
 G 5: 1,2-Pyrido-4,6-dioxopyrimidin
 G 6: 1,3-Indandion
 G 7: Barbitursäure.

- 10 Als Diazokomponente wurden die folgenden Substanzen verwendet. Sie wurden als stabilisierte Diazosalze in handelsüblicher Form eingesetzt.



- 20 Zur Herstellung der Grundier- und Diazokomponente enthaltenden Färbezubereitung diente folgende Cremegrundlage:

20 Gewichtsteile Fettalkohole der Kettenlänge $C_{12}-C_{18}$
5 Gewichtsteile Nonylphenol + 9 Ethylenoxid
75 Gewichtsteile Wasser
100 Gewichtsteile.

- 5 Bei der Herstellung der Färbezubereitung wurden zunächst Grundierkomponente und Cremegrundlage in folgenden Mengenverhältnissen zusammengegeben:

2 Gewichtsteile Grundierkomponente
25 " Cremegrundlage
10 5 " Ammoniumchlorid
66 " Wasser
98 Gewichtsteile Grundiercreme.

Die so gewonnene Grundiercreme besaß einen pH-Wert von 4,5.

- 15 In die Grundiercreme wurde das pulverisierte Diazoniumsalz vor der Applikation in nachstehend genanntem Mengenverhältnis eingearbeitet.

98 Gewichtsteile Grundiercreme
2 Gewichtsteile Diazoniumsalz.
20 100 Gewichtsteile Färbezubereitung.

- Mit der so gewonnenen Färbezubereitung wurde das zu färbende Haar zur Durchdringung 10 - 20 Minuten behandelt. Anschließend wurde durch Aufbringen eines mittels Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von 9 eingestellten alkalischen Shampoos die Azokupplungsreaktion in Gang gesetzt.
25 Nach 5 - 10 Minuten war die Färbung beendet und das gefärbte Haar wurde ausgewaschen und getrocknet. Die dabei erhaltenen Färbungen sind nachstehender Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Bei- spiel	Grundier- komponente	Diazo- komponente	Erhaltener Farbton
5	1 G 1	D 1	olivgelb
	2 G 1	D 2	violettbraun
	3 G 1	D 3	dunkelmagenta
	4 G 1	D 4	violettbraun
	5 G 1	D 5	blauviolett
10	6 G 2	D 6	braun
	7 G 2	D 1	braun
	8 G 2	D 5	braun
	9 G 3	D 6	rotbraun
	10 G 3	D 1	senfbraun
15	11 G 3	D 5	rotbraun
	12 G 4	D 6	graubraun
	13 G 4	D 1	dunkelbraun
	14 G 4	D 5	hellbraun
	15 G 5	D 6	violettbraun
20	16 G 5	D 1	braun
	17 G 5	D 5	braun
	18 G 6	D 6	graubraun
	19 G 6	D 1	nougatfarbig
	20 G 6	D 5	rotbraun
25	21 G 7	D 6	graubraun
	22 G 7	D 1	oliv
	23 G 7	D 5	achatbraun

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.